

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-268582

(43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

G03G 13/26

B41J 2/42

H05K 3/06

(21)Application number : 09-077437

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 28.03.1997

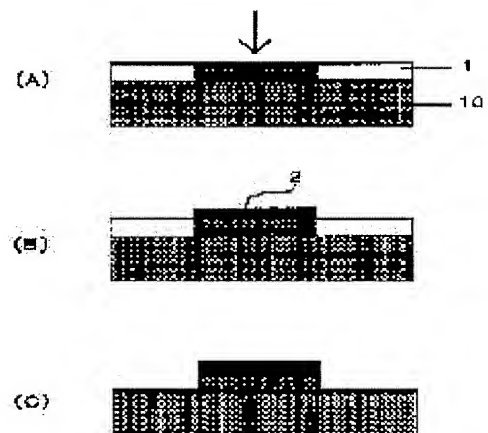
(72)Inventor : MATSUBAYASHI TATSURO  
TAKAOKA KAZUCHIYO  
HYODO KENJI

## (54) IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which an image can be formed in a simplified stage without requiring an exposure stage.

SOLUTION: In this method, at least one resin layer 1 is provided on a conductive supporting layer 10 and substance to change the electric resistance of the resin layer 1 is supplied to the resin layer 1, then a surface is electrified so as to form an electrostatic latent image. After forming the electrostatic latent image, the formed electrostatic latent image is developed with toner and fixed, whereby a toner image is formed. Furthermore, when the resin layer 1 is a layer including processing solution soluble resin, the image is formed on the conductive supporting layer 10 by eluting and removing a non-image part other than a toner developing part by the processing solution.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-268582

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 13/26

G 0 3 G 13/26

B 4 1 J 2/42

H 0 5 K 3/06

E

H 0 5 K 3/06

B 4 1 J 3/16

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-77437

(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 松林 達朗

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 高岡 和千代

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

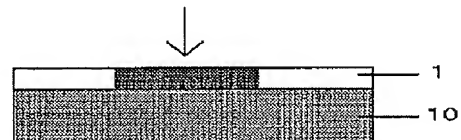
(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

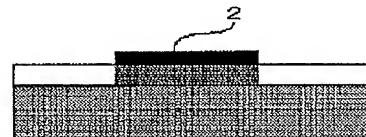
【課題】露光工程を必要としない、簡略化された工程で画像形成できる画像形成方法を提供する。

【解決手段】上記課題は、導電性支持層上に、少なくとも一層の樹脂層を設け、該樹脂層上に、該樹脂層の電気抵抗性を变化させる物質を供給した後で表面を帯電し、静電潜像を形成する画像形成方法によって解決された。静電潜像を形成した後、形成した静電潜像部をトナー現像し定着することによってトナー画像を形成することができ、更に該樹脂層が処理液可溶性樹脂を含む層であれば、トナー現像部以外の非画像部を処理液で溶出除去することによって、導電体支持層上に画像を形成することができる。

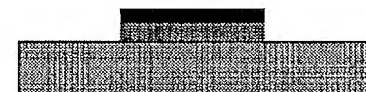
(A)



(B)



(C)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持層上に少なくとも一層の樹脂層を設けた画像記録材料の樹脂層上に、該樹脂層の電気抵抗性を变化させる物質を供給した後に表面を帯電させ、静電潜像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 静電潜像を形成した後、トナーにより現像する請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 上記樹脂層が、処理液により可溶となる処理液可溶性樹脂を含む層であり、形成した静電潜像部をトナーにより現像した後、該処理液によりトナー現像部以外の非画像部を溶出する請求項2記載の画像形成方法。

【請求項4】 インクジェットプリンターによって、上記樹脂層に電気抵抗性を变化させる物質を付着させる、請求項1～3の何れかに記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば印刷版や、プリント配線基板等の電子回路を製造する場合のレジスト層を形成させることができる画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、印刷版は表面を親水化处理したアルミニウム板、亜鉛板、紙等の基材上に親油性のインク受理層を設けることにより製造されるが、PS版と呼ばれるフォトポリマーを用いたものが最も一般的である。

【0003】また、プリント配線板等の電機部品内部に使用されている電子回路は、絶縁性基板上に銅等の導電性材料で配線が形成されている。このような電子回路の製造工程には、予め絶縁性基板上に導電層を張り合わせた積層板の導電層上に、耐蝕性のエッチングレジスト層を設け、露出している導電層をエッチング除去するサブストラクティブ法か、絶縁性基板上に耐蝕性のめっきレジスト層を設けた後、露出している絶縁性基板上に金属めっき処理等で導電層を形成するアディティブ法等がある。現在、プリント配線基板の製造方法においても、エッチングレジスト層またはめっきレジスト層を形成する方法としては、フォトポリマーを用いた方法が一般的である。

【0004】フォトポリマーによるインク受理層、エッチングレジスト層およびめっきレジスト層の形成は、光照射によるフォトポリマーの化学変化を利用して、基材上に塗布されたフォトポリマーの現像液に対する溶解性を変化させることによる。しかしながらこの方式では、高い解像度を得るためには紫外光、白色光を用いた密着露光が必要であった。

【0005】また、電子回路や印刷版の高密度化、ファイン化、製造時間の短縮化が望まれるにつれ、レーザーを用いてフォトポリマーを直接露光する方法への移行が図られている。しかしながら、フォトポリマーの光学感

度は、光化学反応を伴うため一般に低く、そのため、レーザー出力装置が高出力でなければならず、装置の大型化、高コスト化を伴う等の問題がある。

【0006】更に、フォトポリマーの光化学反応は室内光、太陽光下でも進行する。また温度によって反応性が変化することや、酸素が反応阻害剤となること等、化学的安定性に欠ける。そのためフォトポリマー溶液の保存、基材への塗布工程、露光工程等の環境や作業条件には十分な注意を要する。

【0007】一方、表面電荷を利用して画像を形成する方法も古くから知られており、例えば特公昭37-17162号公報、特公昭38-6961号公報等では電子写真方式を用いた印刷版が述べられている。これらでは、感光層が表面帯電、露光、現像、定着、溶出の過程を経ることによって画像を形成する。この画像は、アルミニウム基板上であれば親水化处理を行い印刷版となり、銅基板上であれば特開昭54-145538号公報で述べられているようにプリント基板の配線用に用いることができる。

【0008】しかしながら、電子写真方式によるこのような画像形成方法では、高感度のため低出力のレーザー光の利用は可能であるが、表面帯電後は光に敏感に感応するために暗室もしくはセーフライト下での作業が必要となること、更に電子写真感光体を構成する電荷発生及び電荷輸送に係わる材料が高価であり、感光層のコストを引き上げてしまうこと、更に電荷輸送に係わる物質は感光層中に10重量%程度以上は必要で、感光層の溶出後のスラッジ成分として廃棄やメンテナンス上の問題を引き起こす等、積極的に使用できるものではなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、露光工程を必要としない、簡略化された工程で画像形成できる画像形成方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の方法によって上記課題を解決した。すなわち、導電性支持層上に少なくとも一層の樹脂層を設け、この樹脂層上に、この樹脂層の電気抵抗性を变化させる物質を供給した後に表面を帯電し、静電潜像を形成する画像形成方法である。

【0011】また、導電性支持層上に設けられた少なくとも一層の樹脂層の表面に、この樹脂層の電気抵抗性を变化させる物質を供給した後、表面を帯電して静電潜像を形成させ、トナーにより現像する画像形成方法である。

【0012】また、上記樹脂層が、処理液により可溶となる処理液可溶性樹脂を含む層であれば、この樹脂層の表面に、この樹脂層の電気抵抗性を变化させる物質を供給した後、表面を帯電して形成した静電画像部をトナーにより現像し、更に処理液によりトナー現像部以外の非

画像部を溶出することによって、導電体支持層上に画像を形成する画像形成方法である。

【0013】また、インクジェットプリンターによって、上記樹脂層に電気抵抗性を変化させる物質を供給する画像形成方法である。

【0014】以上、本発明の画像形成方法に係わる画像形成材料には、フォトリソマーや光導電性物質を含有させる必要がなく、したがって光や温度、酸素に対しても樹脂層は化学的に安定である。よって、保存性にも優れ、また露光工程も必要なく、画像形成工程をすべて明室下で行うことができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面を使って、本発明の実施の形態を説明する。図1は、本発明の画像形成方法に係わる画像形成材料の一例を示す概略図である。導電性支持層10上に少なくとも一層の樹脂層を有する画像形成材料の樹脂層1に、まず樹脂層1の電気抵抗性を変化させる物質を供給し、その部分の電気抵抗を変化させた後、この樹脂層の表面を帯電し、静電潜像を形成させる(A)。次いで、所望により形成した静電潜像部をトナーにより現像する(B)。更に、この樹脂層が処理液により可溶となる処理液可溶性樹脂を含む層であれば、次いで、処理液によってトナー現像部以外の非画像部を溶出することによって、導電性支持層上に樹脂画像が形成できる(C)。

【0016】本発明の画像形成方法に用いる画像形成材料に係わる樹脂層は、この電気抵抗を変化させる物質を供給することにより、付着部分の電気抵抗を変化させることができる性質を有するものであるが、より具体的には、樹脂層と電気抵抗を変化させる物質との固有抵抗に明らかな差があればよい。すなわち、樹脂層が帯電電荷散逸性または導電性であれば、電気抵抗を変化させる物質は帯電電荷保持性であるものを用いればよく、逆に樹脂層が帯電電荷保持性であれば、電気抵抗を変化させる物質は帯電電荷散逸性または導電性であるものを用いればよい。

【0017】本発明に係わる樹脂層に用いる樹脂の具体例としては、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/マレイン酸モノアルキルエステル共重合体、スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、スチレン/アクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸/メタクリル酸エステル共重合体等のスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等と、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等のカルボン酸含有モノマあるいは酸無水物基含有モノマとの共重合体や、メタクリル酸アミド、ビニルピロリド

ン、フェノール性水酸基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホンイミド基を有するモノマを含有する共重合体、フェノール樹脂、部分ケン化酢酸ビニル樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール等のビニルアセタール樹脂を挙げることができる。また、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、ビニルピリジン、アミノスチレン等の塩基性基を含むモノマを含有する共重合体等も用いることができる。

【0018】また、本発明に係わる樹脂層は、処理液により可溶となる処理液可溶性樹脂を含む層であっても良い。処理液可溶性樹脂であって、アルカリ性の処理液に対して可溶性となる樹脂の例としては、カルボキシシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホンイミド基等の酸性基を含む樹脂が挙げられ、酸性の処理液に対して可溶性となる樹脂としては、アミノ基等の塩基性基を含む樹脂が挙げられる。

【0019】これらの樹脂を本発明の画像形成方法に係わる画像形成材料に用いる場合、樹脂層を帯電性としたければ、上記樹脂において酸性官能基や塩基性官能基を包含する親水性官能基を含有させないか、またはその含有量を少なくすればよく、逆に樹脂層を帯電電荷散逸性としたければ、上記樹脂において酸性官能基や塩基性官能基を包含する親水性官能基の含有量を多くすればよい。一般に、これらの官能基の含有量が多くなるにつれ、処理液に可溶性となる。

【0020】本発明に係わる樹脂層が、アルカリ可溶性樹脂を含む層である場合に用いる処理液には、本発明の画像形成材料および画像形成方法に係わる処理液には、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸アルカリ金属塩、アルカリ金属水酸化物、リン酸および炭酸アルカリ金属およびアンモニウム塩、エタノールアミン、エチレンジアミン、プロパンジアミン、トリエチレントラミン、モルホリン等を使用することができる。また、本発明に係わる樹脂層が、酸可溶性樹脂を含む層である場合に用いる処理液には、塩酸、リン酸、硝酸、硫酸等の無機酸類を使用することができる。更に、処理液の溶媒として有利に水を用いることができる。何れの処理液においても、各種界面活性剤を適宜併用してもよい。本発明に係わる樹脂層が本質的に水溶性であれば、処理液は単に水や界面活性剤含有水でもよい。

【0021】本発明に係わる樹脂層は、前述の処理液可溶性樹脂を含む塗液を、ロールコート法、カーテンコート法、ディップコート法等の塗工方法により導電性支持層上に塗布、乾燥することによって形成できる。

【0022】本発明に係わる樹脂層の電気抵抗性を変化させる物質として、樹脂層が本質的に帯電性である場合は、スルホン酸基、カルボン酸基などの酸性基を有するアニオン染料類、アミノ基などの塩基性基を有するカチオン染料類、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属類やそれらの有機および無機金属塩といったイオン性化

合物や、フタロシアニン、金属フタロシアニンやカーボンブラックといった顔料等が挙げられる。

【0023】本発明に係わる樹脂層が帯電電荷保持性である場合は、その固有の電気抵抗値は約 $10^{-3}$ ～ $10^{-4}$ ジーメンズ/cmの範囲である。このような帯電電荷保持性の樹脂層の電気抵抗性を変化させる物質は帯電電荷散逸性または導電性であり、電気抵抗性は約 $10^2$ ～ $10^6$ ジーメンズ/cmの範囲である。

【0024】上記の、樹脂層の電気抵抗性を変化させる物質は、これらの物質を水性または油性の溶剤に溶解または分散してから、この溶液または分散液をインクジェット方式等通常の印刷手段を用いて樹脂層表面に付着させることによって樹脂層へと供給できる。溶剤に溶解または分散するとき、界面活性剤等の添加剤を加えてもよい。

【0025】本発明の画像形成方法に係わる帯電とは、樹脂層表面に電荷を付与することであり、コロナ帯電、ローラー帯電、ブラシ帯電等の方法がある。

【0026】本発明の画像形成方法に係わる静電潜像とは、樹脂層表面に該樹脂層の電気抵抗性を変化させる物質を付着して表面を帯電した後に、該樹脂層の表面で生じた、静電荷のパターンのことである。

【0027】本発明の画像形成方法に係わるトナー現像方式としては、乾式現像法（カスケード現像、磁気ブラシ現像、パウダクラウド現像）や、トナー粒子を適当な絶縁性液体中に分散させた液体トナーによる現像法を用いることができる。これらのうち、液体現像法は乾式現像法に比してトナー粒子を安定的に小粒径にできるために、より微細なトナー画像を形成できるので、本発明においては液体現像法を用いることが好ましい。

【0028】本発明で用いられるトナーは、電子写真印刷版に使用する湿式トナーを使用することができるが、本発明に係わる樹脂層が、処理液により可溶となる処理液可溶性樹脂を含む層であり、形成した静電潜像部をトナーにより現像した後、該処理液によりトナー現像部以外の非画像部を溶出する工程を含む場合、この樹脂層の溶出と除去に対してレジスト性を有したものでなければならない。このためトナーの樹脂成分としては、例えばメタクリル酸、メタクリル酸エステル等から成るアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとエチレンまたは塩化ビニル等との共重合体、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラルの様なビニルアセタール樹脂、ポリスチレン、スチレンとブタジエン、メタクリル酸エステル等との共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびその塩化物、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンイソフタレート等のポリエステル樹脂、ポリカプラミドやポリヘキサメチレンアジポアミド等のポリアミド樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、ビニル変性アルキッド樹脂、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエステ

ル誘導体、その他ワックス、蝋等を含有することが好ましい。また、トナーには現像あるいは定着等に悪影響を及ぼさない範囲で、色素や顔料、電荷制御剤を含有させることもできる。さらに、その荷電は使用する光伝導性化合物およびコロナ帯電の際の帯電極性に応じて正、負を使い分ける必要がある。

【0029】本発明の画像形成方法に係わる導電性支持層としては、基材上の少なくとも片面に銅、アルミニウム、鉄、金、銀等の導電層を設けた積層板、またはそれらの金属からなる金属板等を使用できる。

【0030】本発明の画像形成方法に係わるインクジェットプリンターには、サーマルジェット方式、ピエゾ方式等の通常の市販インクジェットプリンターを用いることができる。

【0031】

【実施例】以下本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、下記実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1

処理液可溶性樹脂の合成

スチレン35重量部、n-ブチルメタクリレート15重量部、n-ブチルアクリレート20重量部、メタクリル酸30重量部、アゾビスイソブチロニトリル2重量部からなる混合物を、窒素置換し90℃に保持した1-メトキシ-2-プロパノール200重量部中に一時間かけて滴下し、さらに5時間かけて樹脂溶液を得た。

【0033】樹脂層の形成

上記の処理液可溶性樹脂溶液4.5gに酸化亜鉛（白水化学1号）0.60g、1-メトキシ-2-プロパノール6.0gとジメチルホルムアミド14.0gを添加後（固相分重量8%）、ガラスビーズを加えペイントコンディショナーで分散した。表面にアルミニウムを蒸着したPETフィルムベースにアプリケーションでこの分散液を塗布後、90℃で10分乾燥し、樹脂層を形成した。

【0034】こうして作製した画像形成材料の帯電特性を川口電機製静電場測定器SP-428で評価した。コロナ印加電圧+6.0kVを印加したところ、初期電位+230V、10秒後の電位保持率96%であった。

【0035】この画像形成材料表面にインクジェットプリンター（エプソンMJ-510C）で黒色インクをべた塗り状に均一塗布し、80℃で20分乾燥した。これについても同様に帯電特性を評価したところ、初期電位+80V、10秒後の電位保持率83%で、表面の電気抵抗が低下していた。

【0036】トナー画像の形成

画像形成材料にインクジェットプリンター（エプソンMJ-510C）でインク画像を形成し、80℃で15分乾燥した。これを+200Vに帯電し、インク画像部分に静電潜像を形成した。この潜像を、正電荷液体現像剤三菱OPCプリンティングシステム用トナー「ODP-

TW」(三菱製紙(株)製)を用い、樹脂層の一部を溶解剥離して導電性支持層を露出して接地しつつ、現像電極に現像バイアス+150Vを印加して反転現像した。トナー現像後、基板を80℃で5分間乾燥し、トナー画像を定着させた。

#### 【0037】非画像部樹脂層の除去

1%炭酸ナトリウム水溶液を用いてトナーの付着していない部分の処理液可溶性樹脂層を溶出除去することにより、トナー層およびその下の未溶解樹脂層からなる画像が形成できた。

#### 【0038】実施例2

##### 処理液可溶性樹脂の合成

n-ブチルメタクリレート40重量部、n-ブチルアクリレート40重量部、メタクリル酸20重量部、アゾビスイソブチロニトリル2重量部からなる混合物を、窒素置換し90℃に保持した1-メトキシ-2-プロパノール200重量部中に一時間かけて滴下し、さらに3時間かけて樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を用い、実施例1と同様の工程で画像を形成した。

#### 【0039】実施例3

##### プリント基板の作製

##### 樹脂層の形成

直径0.6mmおよび1.2mmのスルーホールを多数有するプリント基板用両面銅張り積層板(50×1000×2.0mm、銅箔厚:5μm)の両面に、実施例1で使用した、処理液可溶性樹脂と酸化亜鉛を含有する分散液をカーテンコート法により塗布後、90℃で15分乾燥させ、樹脂層(膜厚6.0μm)を得た。

#### 【0040】トナー画像の形成

処理液可溶性樹脂層を形成させたプリント基板用両面銅

張り積層板の両面に、インクジェットプリンター(エプソンMJ-5000C)を用いてスルーホール部分を含む配線パターンを描画し、80℃で20分乾燥した。これを+200Vに帯電し、両面のインク画像部分に静電潜像を形成させた。この潜像を、ダイヤファックスマスター用正帯電性液体现像剤「LOM-EDIII」(三菱製紙(株)製)を用いて、現像バイアス+120Vで反転現像し、同トナー定着機「EP-31V」(三菱製紙(株)製)でトナー画像を定着させた。別途断面を調べたところ、0.6mmおよび1.2mmいずれのスルーホールにもトナーが均一に現像定着されていることが確認された。

#### 【0041】非画像部樹脂層の溶出除去

米国ポリクローム社製のアルカリ性現像液「デコーティングソリューション872」を水で12倍に希釈したアルカリ水溶液を用いてトナーの付着していない部分の処理液可溶性樹脂層を除去することにより、トナー像およびその下の樹脂層を画線部とする配線画像を形成した。

#### 【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明の画像形成方法によれば、すべて明室下で、露光工程を含まない簡略化された工程で画像を形成でき、印刷版やプリント配線基板等の電子回路を製造することが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成材料の一例を表す概念図である。

#### 【符号の説明】

- 1 樹脂層
- 2 トナー層
- 10 導電性支持層

【図1】

